

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-043546

(43)Date of publication of application : 16.02.1999

(51)Int.Cl. C08J 5/24
B32B 3/12
B32B 27/38
C08L 61/06
C08L 63/00
D03D 1/00

(21)Application number : 09-204309

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 30.07.1997

(72)Inventor : KISHI HAJIME
TANAKA HIROYOSHI

(54) CLOTH PREPREG AND HONEYCOMB STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject prepreg comprising a reinforced fiber woven fabric and a thermosetting resin composition giving a specific fractional toughness value after cured, having a specific cover factor, excellent in self-adhesivity to a honeycomb core, and giving excellent surface smoothness, impact resistance, etc., after cured.

SOLUTION: This prepreg having a cover factor of $\geq 93\%$ is obtained by superposing films on both the surfaces of a reinforced fiber woven fabric (preferably a woven fabric comprising highly strong carbon fiber multifilament yarns having a strand tensile strength of ≥ 4.4 , a tensile breaking elongation of $\geq 1.7\%$, a yarn thickness of $\geq 1.7\%$ and a yarn width/yarn thickness ratio of ≥ 30) and subsequently heating and pressing the superposed product. Each of the films is produced by coating mold-release paper with a thermosetting resin composition (preferably a glycidyl ether type epoxy resin having an epoxy equivalent of ≥ 400) giving a breaking toughness value $K1c$ of $\geq 1.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ measured on the basis of ASTM D5045-91.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-43546

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 J 5/24	C E Z	C 0 8 J 5/24 C E Z
B 3 2 B 3/12		B 3 2 B 3/12 Z
27/38		27/38
C 0 8 L 61/06		C 0 8 L 61/06
63/00		63/00

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-204309

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月30日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 岸 肇

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 田中 宏佳

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東

レ株式会社愛媛工場内

(54) 【発明の名称】 クロスプリブレグおよびハニカム構造体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、ハニカムコアとの自己接着性を大幅に向上し、かつ、硬化した際に、表面平滑性、耐熱性、靱性および耐衝撃性のいずれにも優れた性能を発揮するクロスプリブレグおよびハニカム構造体を提供せんとするものである。

【解決手段】 本発明のクロスプリブレグは、少なくとも次の構成要素 [A]、[B] からなり、カバーファクターが93%以上であることを特徴とするものである。

[A] 強化繊維織物

[B] A S T M D 5045-91に基づいて測定される硬化後の破壊靱性値 K_{IC} が $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である熱硬化性樹脂組成物

また、本発明のハニカム構造体は、かかるクロスプリブレグを硬化せしめたものをスキンパネルとすることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】少なくとも次の構成要素〔A〕、〔B〕からなり、カバファクターが 93%以上であることを特徴とするクロスプリブレグ。

〔A〕強化繊維織物

〔B〕ASTM D 5045-91に基づいて測定される硬化後の破壊靱性値 K_{IC} が $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である熱硬化性樹脂組成物

【請求項 2】構成要素〔A〕が少なくとも炭素繊維および／または黒鉛繊維を含有する強化繊維織物であることを特徴とする請求項 1 記載のクロスプリブレグ。

【請求項 3】強化繊維マルチフィラメント糸の糸厚みが $0.05 \sim 0.2 \text{ mm}$ 、糸幅／糸厚比が 30 以上である織物を構成要素〔A〕とすることを特徴とする請求項 1 ないし 2 記載のクロスプリブレグ。

【請求項 4】集束性がフックドロップ値で $100 \sim 1000 \text{ mm}$ の範囲である扁平で実質的に撚りが無いマルチフィラメント糸を織糸とする強化繊維織物を構成要素〔A〕とすることを特徴とする請求項 1 ないし 3 記載のクロスプリブレグ。

【請求項 5】構成要素〔A〕が引張弾性率 200 GPa 以上である炭素繊維糸からなる強化繊維織物であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 記載のクロスプリブレグ。

【請求項 6】炭素繊維マルチフィラメント糸を織糸とし、織物目付が $100 \sim 320 \text{ g/m}^2$ である平織織物を構成要素〔A〕とすることを特徴とする請求項 1 ないし 5 記載のクロスプリブレグ。

【請求項 7】構成要素〔B〕の硬化後のガラス転移温度が 160°C 以上である熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 記載のクロスプリブレグ。

【請求項 8】構成要素〔B〕として少なくともエポキシ樹脂および、またはフェノール樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 ないし 7 記載のクロスプリブレグ。

【請求項 9】構成要素〔B〕として少なくともエポキシ当量 400 以上のグリンジルエーテル型エポキシ樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 ないし 8 記載のクロスプリブレグ。

【請求項 10】構成要素〔B〕が熱可塑性樹脂を含有する熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1 ないし 9 記載のクロスプリブレグ。

【請求項 11】構成要素〔B〕がポリアミド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリイミド、ポリスルホンから選ばれる少なくとも 1 つを含有する熱硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1 ないし 10 記載のクロスプリブレグ。

【請求項 12】構成要素〔B〕の含有量が構成要素〔A〕+〔B〕の全重量中 33～50 重量%の範囲にある請求項 1 ないし 11 記載のクロスプリブレグ。

【請求項 13】請求項 1 ないし 12 に記載のクロスプリ 50

ブレグを硬化せしめたものをスキンパネルとすることを特徴とするハニカム構造体

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロスプリブレグおよびハニカム構造体に関するものである。特に詳しくは、ハニカムサンドイッチパネルのスキンパネルとして硬化させた際にハニカムコアとの自己接着性に優れたクロスプリブレグおよびハニカム構造体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】強化繊維とマトリックス樹脂とからなる繊維強化複合材料は、その優れた力学物性などから、航空機、自動車、産業用途に幅広く使われている。近年、その使用実績を積むに従い、繊維強化複合材料に対する要求特性はますます厳しくなっている。繊維強化複合材料の力学物性や耐久性を十分に引き出すために強度低減に繋がる欠陥を少なくすることが重要である。特に航空機用構造材料や内装材においては、軽量化の観点から、繊維強化複合材料をスキンパネルとしてハニカムサンドイッチパネルに用いるケースが増加している。ハニカムコアとしてはアラミドハニカムやアルミニウムハニカムがあるが、特にアラミド紙からなるハニカムコアの両面にプリブレグを積層し、プリブレグそのものの硬化とプリブレグとハニカムコアとの接着を同時に行う、いわゆるコキュア成形によってハニカムサンドイッチパネルを製造することが一般的に行われている。

【0003】ここで、ハニカムコアとスキンパネルとしてのプリブレグ積層体との接着強度は重要であり、従来、フィルム状の構造接着剤をハニカムコアとプリブレグ積層体との間に挟みコキュアする手法が多用されてきた。しかしながら、ハニカムサンドイッチパネルのより一層の軽量化および成形コスト低減の見地から、フィルム接着剤を用いないでハニカムとプリブレグを直接接着する方法が近年求められている。

【0004】しかし、フィルム接着剤を用いずに接着すると、フィルム接着剤中の樹脂量に相当する樹脂が無いため、フィルム接着剤の代わりにプリブレグに内在する樹脂がハニカムコア側へ成形中に移動しハニカム壁を十分に濡らさねばならず、高接着強度を達成することは難しい課題であった。プリブレグ積層体からハニカムコアの厚み方向に、ハニカムの壁に沿って樹脂が垂れ、あるいはせり上がった状態で硬化した部分をフィレットと呼ぶが、十分な強度を有するフィレットをハニカムコアと上下のスキンパネル間に形成することが困難なのである。

【0005】ハニカム成形に用いることを目的とした炭素繊維を強化繊維とするプリブレグおよびマトリックス樹脂に関する従来技術として以下のものがある。

【0006】USP 4500660 には特定のエポキシ

樹脂と両末端に官能基を有するブタジエンアクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物にジシアンジアミドを配合したエポキシ樹脂組成物が開示されている。プリプレグとハニカムの自己接着性およびスキンパネルの層間剝離強度の改良を目的としている。

【0007】特開昭58-82755号公報においてはエポキシ樹脂、両末端にカルボキシル基を有する液状のブタジエンアクリロニトリル共重合体とエポキシ樹脂との反応生成物に、硬化剤としてジシアンジアミドとジアミノジフェニルスルホンを用いた組成物を用いれば、

プリプレグとハニカムコアとの自己接着性が優れること及びハニカムサンドイッチパネル表面板に欠陥を発生させないとの目的が記載されている。

【0008】USP5557831においてはチキソトロピー性の高い樹脂をハニカムコア用クロスプリプレグに用いスキンパネル内部のポロシティを減少させる効果の記載がある。

【0009】しかしこれらの従来技術では、ハニカムコア用途に求められる自己接着性を十分有するクロスプリプレグを得ることは困難であった。とりわけ、硬化

パネルの耐熱性、強度を犠牲にせず自己接着性を達成することはさらに困難であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ハニカムコアとの自己接着性を大幅に向上し、かつ、硬化した際に、強度、表面平滑性、耐熱性、靱性および耐衝撃性のいずれにも優れた性能を発揮するクロスプリプレグおよびハニカム構造体を提供せんとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を

解決するために、次のような手段を採用する。すなわち、本発明のクロスプリプレグは、少なくとも次の構成要素「A」、「B」からなり、カバーファクターが93%以上であることを特徴とするものである。

【0012】「A」強化繊維織物

「B」ASTM D 5015-91に基づいて測定される硬化後の破壊靱性値K_{1C}が1.0MPa・m^{1/2}以上となる熱硬化性樹脂組成物

また、本発明のハニカム構造体は、かかるクロスプリプレグを硬化せしめたものをスキンパネルとすることを特

徴とするものである

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、ハニカムコアとの自己接着性を大幅に向上したクロスプリプレグを提供し、最終的に強度、表面平滑性、耐熱性、靱性および耐衝撃性のいずれにも優れたハニカム構造体を提供するために鋭意検討したところ、強化繊維織物と特定熱硬化性樹脂組成物との組み合わせからなる材料で、かつ、カバーファクターが93%以上であるプリプレグが、かかる課題を

挙に解決することを究明したものである。

【0014】本発明でいうクロスプリプレグのカバーファクターとは、繊維部分の存在面積がプリプレグ全体面積中に占める割合のことである。繊維間に形成される隙間である織目が潰れ小さいほどカバーファクターが高くなる。カバーファクターが93%以上のクロスプリプレグをスキンパネルとして用いることにより、スキンパネル内部の欠陥であるポロシティが少ないゆえ剛性、強度に優れたスキンパネルとなり、クライミングドラムビル法にて評価するスキンパネルとハニカムコアとの自己接着性が優れ、また、スキンパネルの表面平滑性が良いハニカムサンドイッチパネルを得ることができる。また、樹脂をプリプレグ表面に保ちやすくプリプレグのタック経時変化が少なくなる効果も有する。カバーファクターが不十分な場合は、成形体のスキンパネル表面にピット、スキンパネル内部にポロシティが発生しやすく、クライミングドラムビル強度が小さくなり、プリプレグとしてはタック性の経時変化が大きくなる。また、カバーファクターが大きいとバーンスルー特性に優れ耐火性の良い成形板が得られる効果もある。本発明に特に適したカバーファクターの範囲は95%以上であり、さらに好ましくは97.5%以上である。

【0015】カバーファクターは例えば次のようにして測定する。すなわち、まず実態顕微鏡、たとえば株式会社ニコン製実態顕微鏡SMZ-10-1を使用して、クロスプリプレグの裏面側から光を当てながらプリプレグの表面を写真撮影する。これにより、繊維部分は黒く織目部分は白い、織物の透過光パターンが撮影される。光量はハレーションを起こさない範囲に設定する。次に、得られた写真をCCD(charge coupled device)カメラで撮影し、撮影画像を白黒の明暗を表わすデジタルデータに変換してメモリに記憶し、それを画像処理装置で解析し、全体の面積S₁と、白い部分(織目部分)の面積S₂とから次式のカバーファクター(C_f)を計算する。同様のことを、同じ織物について10箇所行い、その単純平均値をもってカバーファクターとする。

【0016】 $C_f = [(S_1 - S_2) / S_1] \times 100$
本発明においては、CCDカメラおよび画像処理装置として、株式会社ビエス社製パーソナル画像解析システムLA-525を使用した。なお、デジタルデータには繊維部分(黒い部分)と織目部分(白い部分)との境界に黒と白との中間部分が含まれる。この中間部分を繊維部分と織目部分に区別判定するしきい値を設定する必要がある。そのためモデルとして真のカバーファクターが75%の格子(透明な紙に幅6mmの黒色テープを縦横に格子状に貼りつけカバーファクターが75%となるようにしたもの)を作製し、それがカバーファクター75%として正しく認識されるように規格化を行った。

【0017】以下、構成要素別に本発明を説明する。本発明において構成要素「A」は強化繊維織物である。強化繊維として、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、

ボロン繊維、アルミナ繊維、炭化ケイ素繊維などが用いられる。これらの繊維は2種以上混合して用いても構わない。より軽量で、より耐久性の高い成形品を得るためには、特に、炭素繊維や黒鉛繊維の使用が好ましい。繊維本来の引張強度やハニカムサンドイッチパネルとしたときの耐衝撃性が高いという面から、ストランド引張強度4.4GPa以上、引張り破断伸び1.7%以上の高強度炭素繊維がより好ましい。ここでストランド引張強度はJIS R7601に基づいて測定したものである。さらに耐衝撃性向上の面から引張伸びが1.7%以上である炭素繊維の使用が特に好ましく、引張弾性率Eが200GPa以上、破壊ひずみエネルギーが4.0mm・kgf/mm²以上であることが好ましい。引張弾性率Eが高い強化繊維を用いることは、自己接着性評価の1つであるクライミングドラムピール法において高強度を得ることに繋がる。なお、破壊ひずみエネルギーとはJIS R7601に準拠して測定したときの引張強度(σ :kgf/mm²)と、弾性率Eとを用いて、次式: $W=\sigma^2/2E$ に基づいて算出する。こうした高強度高伸び炭素繊維として例えば、東レ(株)製T700SCやT800H、T1000G等を使用することができる。

【0018】強化繊維織物として従来公知の二次元織物を用いることができる。織物組織としては平織、綾織、絡み織、編み織といった織物が好ましい。平織構造は薄い成形体を造りやすく好ましい。4枚編み織構造はドレープ性に優れたブリフレグを得やすく好ましい。織物の織糸は繊維束からなるが、一つの繊維束中のフィラメント数が2500~25000本の範囲が好ましい。2500本を下回ると繊維配列が蛇行しやすく強度低下の原因となりやすい。また、30000本を上回るとブリフレグ作製時あるいは成形時に樹脂含浸が起こりにくい。より好ましくは2800~25000本の範囲である。特にフィラメント数5000本以上のものがハニカムスキンパネルの表面平滑性向上の観点から好ましい。同様に繊維束の織度が1500~20000デニールであることが好ましい。1500デニールを下回ると繊維配列が蛇行しやすく、20000デニールを上回るとブリフレグ作製時あるいは成形時に樹脂含浸が起こりにくい。

【0019】多数本の炭素繊維からなる実質的に燃りのない扁平な炭素繊維マルチフィラメント糸を織糸とした織物を用いることは、クロスブリフレグを長時間放置しておいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起こりにくい。また、ブリフレグのタック性の経時変化を抑制するため好ましい。また、成形中のブリフレグにおいても織物繊維の動きが小さく表面樹脂の沈み込みが起こりにくい。硬化後のハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性向上をもたらす好ましい。ここで「実質的に燃りがない」とは、糸長1mあたりに1ターン以上の燃りがない状態をいう。特に、実質的にマルチフィラ

メント糸に燃りがなく、集束性がフックドロップ値で100~1000mm、好ましくは100~500mmの範囲にあるマルチフィラメント糸からなる織物を用いることが、織物繊維の動きを小さくし織糸の扁平状態を維持しやすく、ブリフレグのタック経時変化抑制およびハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性向上の観点から好ましい。

【0020】ここでフックドロップ値とは温度23℃、湿度60%の雰囲気中で炭素繊維束を垂直に吊り下げ、これに直径1mm、長さ100mm程度のステンレスワイヤーの上部および下部の20~30mmを曲げ、12gの重りを下部に掛け、上部を繊維束に引っ掛け、30分経過後の重りの落下距離で表す値である。燃りや振れがあるとこの値が小さくなる。炭素繊維糸を用いた補強織物とする場合、一般に炭素繊維はその製造工程において切れたフィラメントのローラーへの巻き付きによる工程トラブルを防ぐため、ブリカーサーの繊維束のフィラメント同士を交絡させて、炭素繊維糸に集束性を付与している。また、サイジング剤の付着量やフィラメント同士の接着により炭素繊維糸に集束性を付与している。フィラメント同士の交絡度合い、サイジング剤の付着量や接着の度合いによって集束性を制御する。フックドロップ値が100mm以下となり集束性が強すぎると、織物のカバーファクターあるいはブリフレグのカバーファクターを大きくしにくく、ブリフレグのタック性の経時変化抑制効果が小さくなる。また、ブリフレグの樹脂含浸性が劣りやすい。その結果、スキンパネルの表面ピットや内部のボイドが発生しやすくなり、自己接着性にとっても好ましくない。フックドロップ値が1000mm以上であると炭素繊維糸の集束性が悪くなり毛羽が発生しやすく製織性が悪くなり、また複合材料としての強度低下につながる。炭素繊維マルチフィラメント糸が扁平であり、糸厚みが0.05~0.2mm、糸幅/糸厚み比が30以上、織物目付が100~320g/m²である織物を用いることは、クリンプを小さく抑え、織物繊維の動きを小さくし、樹脂含浸後のブリフレグ中の樹脂の動きが少なくタック性の経時変化を抑制するため好ましい。また、こうした扁平な織糸を用いることによって通常の織物より繊維密度の高い織物を得ることができ、ハニカムサンドイッチパネルの表面平滑性も向上するため好ましい。また扁平な織糸を用いることはスキンパネルの剛性を高め、内部欠陥であるホロシティの減少効果をもたらす、自己接着性評価法の1つであるクライミングドラムピール法において高強度を得ることに繋がる。クロスブリフレグとしての厚さが、0.15~0.35mmであることは織糸の屈曲に基づく凹凸があまり発生せず、ハニカムサンドイッチパネル表面平滑性向上の観点から好ましい。以上のような扁平な炭素繊維マルチフィラメント糸を用いた織物は、特開平7-300739に記載の手法にて作製することができる。

【0021】本発明において構成要素[B]は、ASTM D 5045-91に基づいて測定される硬化後の破壊靱性値 K_{IC} が、 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上となる熱硬化性樹脂組成物である。ここでいうASTM D 5045-91に基づいて測定される硬化後の破壊靱性値 K_{IC} とは、該硬化樹脂の6mm厚の試験体を作製し、ノッチ付き3点曲げ法によって測定して求められた値である。また、該熱硬化性樹脂とは、熱または光や電子線などの外部からのエネルギーにより硬化して、少なくとも部分的に三次元硬化物を形成する樹脂であれば特に限定されない。かかる熱硬化性樹脂としては、好ましくはエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニルエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シアネート樹脂、マレイミド樹脂、ポリイミド樹脂等を使用することができるが、とくにエポキシ樹脂が使用される。

【0022】硬化後の破壊靱性値 K_{IC} が $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上である熱硬化性樹脂組成物を用いることにより、硬化成形体としてのハニカムサンドイッチパネルの自己接着性評価の際、引き剥がし応力下での破壊進展が抑制され、クライミングドラムビール試験において、例えば15ボンド・インチ/3インチ幅以上といった高い剥離強度を示すことを見いだした。ここで、この試験においては昭和飛行機(株)製アラミドハニカムSAHH-8-8.0をハニカムコアとして使用し、繊維目付190g/m²、樹脂含有率44%の炭素繊維強化プリプレグをハニカムコアの上下ともに $(\pm 4.5^\circ)/(\pm 4.5^\circ)$ の2枚構成にて対称積層し硬化せしめた試験パネルを用いた。硬化樹脂の破壊靱性値 K_{IC} が $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることがより高いクライミングドラムビール強度を得るために好ましく、さらには破壊靱性値 K_{IC} が $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上であることが好ましい。

【0023】硬化樹脂の破壊靱性を向上させるためには、樹脂組成の調節や分子鎖延長剤により架橋密度を低下させたり、組成物中に固形ゴム、液状ゴム、熱可塑性エラストマー、熱可塑性樹脂、無機粒子、短繊維等から選ばれる添加剤を配合することができる。特に耐熱性と高靱性化効果の両立の観点から熱可塑性樹脂の添加が最も好ましい。

【0024】一般に固形ゴムは液状ゴムに比べてエポキシ樹脂に溶解した場合の粘度上昇が大きいので、成形過程の樹脂組成物を適度な粘度レベルに保つために必要な添加量が少なくすみ、比較的成形物の耐熱性を維持できるため好ましい。樹脂組成物の粘弾性関数の温度依存性を減少し、プリプレグを扱う作業環境温度の変動があっても取扱性が悪化しにくく、またプリプレグ放置によるタック性の経時変化を小さくし、硬化物であるスキンパネルの表面平滑性を向上せしめる。固形ゴムとしてはブタジエンとアクリロニトリルのランダムコポリマーであるアクリロニトリル-ブタジエン共重合体がエポキシ樹脂との相溶性の面から好ましい。アクリロニトリルの

共重合比を変化させることでエポキシ樹脂との相溶性を制御できる。さらにエポキシ樹脂との接着性をあげるために官能基を有する固形ゴムがより好ましい。官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、水酸基などがある。特にカルボキシル基を含有する固形アクリロニトリル-ブタジエンゴムが好ましい。また、水素化ニトリルゴムも耐候性に優れるため好ましい。これら固形ゴムの市販品としてNIPOL1072、NIPOL1072J、NIPOL1472、NIPOL1472HV、NIPOL1042、NIPOL1043、NIPOLDN631、NIPOL1001、ZETPOL2020、ZETPOL2220、ZETPOL3110(以上、日本ゼオン(株)製)等を使用することができる。

【0025】ゴムが官能基を有し熱硬化性樹脂との混合中に反応し、幾らかの高分子量化や分岐構造を形成することは、プリプレグ放置によるタック性の経時変化を抑え、硬化後のスキンパネルの表面平滑性を高めるため好ましい。特にこうした予備反応を積極的に用いる場合は、優れた表面平滑性を与えプリプレグのタック経時変化を効果的に抑制するために必要な添加量が、予備反応させない場合に比較して少量でよい。例えば、予備反応を意図しない場合に固形ゴムを7重量%添加して達成できるプリプレグのタック性、成形板の表面平滑性を、積極的に固形ゴムと熱硬化性樹脂を加熱下にて予備反応させれば固形ゴム3重量%程度の添加にて達成できる。予備反応は通常加熱下の混合によって行い、70℃以上の温度で30分以上混合することが表面平滑性向上やタック経時変化抑制に効果的であり好ましい。より好ましくは70℃以上の温度で1時間以上混合することである。但し、予備反応を進めすぎると樹脂粘度が高くなりすぎ、フィルム化や繊維への含浸などのプリプレグ作製に必要なプロセスにとって不利となることもある。したがって、さらに好ましい予備反応条件は70～85℃の温度範囲にて1～3時間混合することである。固形ゴムをエポキシ樹脂と予備反応させる際はエポキシ樹脂として官能基数の少ないものとまず反応させ、次いで官能基数の多い、例えば4官能のエポキシを混合することが増粘程度を制御しやすいため好ましい。同様の理由にて4官能以上の官能基数を有するエポキシ樹脂はエポキシ組成中の60%以下であることが好ましい。

【0026】改質剤として熱可塑性エラストマーを添加することも好ましい。特にポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーが好ましく配合される。ポリエステル系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーを配合したエポキシ樹脂組成物を用いると、優れたタック性の経時安定性を示しながら、ドレープ性、強化繊維への含浸性にも優れたプリプレグとなる。このような効果を得るためには、ポリエステル系またはポリアミド系エラストマーを熱硬化性樹脂100重量部に対して1～20重量部配合することが好ましい。ポリエステル

系またはポリアミド系の熱可塑性エラストマーの融点は熱硬化性樹脂組成物の硬化後の耐熱性に影響を与えるため、100℃以上であることが好ましく、さらには140℃以上であることが好ましい。

【0027】構成要素[B]として、熱硬化性樹脂を主成分とし熱可塑性樹脂を添加することは、ゴム、エラストマー類の添加に比較して弾性率や耐熱性の低下が小さく好ましい。特に未硬化状態の熱硬化性樹脂に溶解する熱可塑性樹脂を添加することは、樹脂調整時や成形時に溶解しない熱可塑性樹脂微粒子を用いるより韧性向上効果が大きいと好ましい。特に、熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との組み合わせとして、一旦、熱可塑性樹脂が溶解した後、硬化過程においてマイクロ相分離構造を形成するものを選択することが韧性向上効果が大きくさらに好ましい。この相分離構造のドメインの大きさ(両相連続構造の場合は相分離構造周期)は、強化繊維を高濃度を含む複合材料とするため10μm以下が好ましく、高韧性化効果が大きいという観点から0.1μm以上が好ましい。

【0028】こうした熱可塑性樹脂添加剤として具体的にはポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、共重合ナイロン、ダイマー酸系ポリアミド等を使用することができるが、特に、耐熱性や弾性率の低下が少なく韧性向上効果が大きいという観点から、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミド等のエンジニアリングプラスチックに属する熱可塑性樹脂の添加がより好ましい。また、これらの熱可塑性樹脂が熱硬化性樹脂との反応性を有することは韧性向上および硬化樹脂の耐環境性維持の観点から好ましい。特に好ましい官能基としては、カルボキシル基、アミノ基、水酸基などを使用することができる。

【0029】熱可塑性樹脂改質剤の数平均分子量は、1万以上であることが少量の添加において高韧性化効果をもたらすという観点から好ましい。しかし、数平均分子量が4千から1万のオリゴマ領域であっても添加に伴う粘度上昇がポリマに比較して小さいため大量に添加することができ、かえって高韧性化効果が大きい場合もあり好ましい。特に耐熱性の高いエンジニアリングプラスチック構造を有するオリゴマの場合、多量に添加しても樹脂全体の耐熱性を損なわないためオリゴマ領域の分子量であって良く、とりわけ反応性末端を有する場合に優れた高韧性化効果が得られやすい。

【0030】ゴム、エラストマー類の添加は韧性向上の反面、樹脂の弾性率や耐熱性を低下させやすいため、添加量を組成物中の5重量%以下とすることが好ましい。一方、熱可塑性樹脂添加の場合、比較的硬化樹脂の弾性率や耐熱性を低下させずに韧性向上効果が得られるため使用量を組成物中の2.5重量%程度まで増やすことがで

きる。少なすぎる場合は韧性向上効果が小さく、2.5重量%を越える場合、樹脂粘度上昇による作業性の低下が著しい。その意味で3〜20重量%の範囲であることがより好ましい。

【0031】その他、構成要素[B]が硬化樹脂の破壊韧性を損なわない程度に無機粒子を含有しても良い。タルク、ケイ酸アルミニウム、微粒子状シリカ、炭酸カルシウム、マイカ、モンモリロナイト、スメクタイト、カーボンブラック、炭化ケイ素、アルミナ水和物等を使用することができる。これらの無機粒子は、レオロジー制御すなわち増粘やチキントロピー性付与効果大きい。なかでも微粒子状シリカは樹脂組成物に加えた際にチキントロピー性発現効果が大きいことが知られているが、それのみでなく樹脂組成物の粘弾性関数の温度依存性を減少し、プリプレグを扱う作業環境温度の変動があっても取扱性が悪化しにくく、またプリプレグ放置によるタック性の経時変化を小さくし、硬化物であるスキンパネルの表面平滑性を向上せしめ、ハニカムコアへの自己接着性に優れる効果を与えるため好ましい。二酸化ケイ素を基本骨格とする微粒子状シリカとして、例えば一次粒径の平均値は5〜40nmの範囲にあるものがアエロジル(日本アエロジル(株)製)の商標にて市販されている。一次粒径が40nm以下と細かいことが十分な増粘効果を与えるため好ましい。粒径は電子顕微鏡にて評価する。比表面積としては50〜400m²/gの範囲のものが好ましい。シリカの表面がシラノール基で覆われているものが一般的に用いられるが、シラノール基の水素をメチル基、オクチル基、ジメチルシロキサン等で置換した疎水性微粒子状シリカを用いることは樹脂の増粘効果、チキントロピー性安定化の面および成形品の耐水性、圧縮強度に代表される力学物性を向上する面からより好ましい。有機粒子の添加も耐熱性を落とさない範囲であればよい。

【0032】構成要素[B]に好ましい熱硬化性樹脂としてエポキシ樹脂を使用することができる。特に、アミン類、フェノール類、炭素炭素二重結合を有する化合物を前駆体とするエポキシ樹脂が好ましい。具体的には、アミン類を前駆体とするグリシジルアミン型エポキシ樹脂としてテトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジルアミノクレゾールの各種異性体を使用することができる。テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンは耐熱性に優れるため航空機構造材としての複合材料用樹脂として好ましい。

【0033】フェノールを前駆体とするグリシジルエーテル型エポキシ樹脂も好ましい。ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂を使用することができる。

なかでもエポキシ当量 400 以上のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を用いることにより、プリプレグが硬化してなるスキンパネルとハニカムコアとの自己接着性が高くなるため好ましい。

【0034】液状のビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール D 型エポキシ樹脂、レゾルシノール型エポキシ樹脂は低粘度であるために、他のエポキシ樹脂や添加剤の配合に好ましい。

【0035】固形のビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂に比較し架橋密度の低い構造を与えるため耐熱性は低下させるが、より靱性の高い構造を得させるため適宜配合して好ましく用いられる。特に、スキンパネルとハニカムコアとの自己接着性を向上せしめたりプリプレグのタック性経時変化を抑制する効果があり、また樹脂粘度を高めパネルの表面樹脂を確保することにより表面平滑性を高めるため好ましい。

【0036】ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂は、低吸水性かつ高耐熱性の硬化樹脂を与えるため好ましい。また、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジェン型エポキシ樹脂、ジフェニルフルオレン型エポキシ樹脂は低吸水性の硬化樹脂を与えるため好適に用いられる。

【0037】これらエポキシ樹脂は単独で用いてもよいし、適宜配合して用いてもよい。少なくとも 2 官能のエポキシ樹脂および 3 官能以上のエポキシ樹脂を配合することは、樹脂の流動性と硬化後の耐熱性を兼ね備えるものとするため好ましい。特にグリシジルアミン型エポキシとグリシジルエーテル型エポキシの組合わせは、耐熱性、耐水性とプロセス性の両立を可能にするため好ましい。また、少なくとも室温で液状のエポキシ樹脂 1 種と室温で固形状のエポキシ樹脂 1 種とを配合することは、プリプレグのタック性とドレープ性を適切なものとするため好ましい。フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂は耐熱性が高く吸水率が小さいため、耐熱耐水性の高い樹脂を与えるため好ましい。これらを配合することによって、耐熱耐水性を高めつつプリプレグのタック性、ドレープ性を調節することができる。

【0038】エポキシ樹脂の硬化剤としては、エポキシ基と反応し得る活性基を有する化合物であればこれを用いることができる。好ましくは、アミノ基、酸無水物基、アジド基を有する化合物が使用される。より具体的には、例えば、ジエンジアミド、ジアミノジフェニルメタンやジアミノジフェニルスルホンの各種異性体、アミノ安息香酸エステル類、各種酸無水物、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリフェノール化合物、イミダゾール誘導体、脂肪族アミン、テトラメチルグアニジン、チオ尿素付加アミン、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物のようなカルボン酸無水物、カ

ルボン酸ヒドラジド、カルボン酸アミド、ポリメルカプタン、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体のようなルイス酸錯体などを使用することができる。芳香族ジアミンを硬化剤として用いると、耐熱性の良好なエポキシ樹脂硬化物が得られる。特にジアミノジフェニルスルホンの各種異性体は耐熱性の良好な硬化物を得るため最も好ましく使用される。その添加量は化学量論的に当量となるよう添加することが好ましいが、場合によって、例えば当量比 0.7~0.8 附近を用いると高弾性率樹脂が得られるため好ましい。これらの硬化剤は単独で使用しても併用してもよい。また、ジエンジアミドと尿素化合物、例えば 3,4-ジクロロフェニル-1,1'-ジメチルウレアとの組合せ、あるいはイミダゾール類を硬化剤として用いると比較的低温で硬化しながら高い耐熱耐水性が得られるため好ましい。酸無水物にて硬化することはアミン化合物硬化に比べ吸水率の低い硬化物を与えるため好ましい。その他、これらの硬化剤を潜在化したもの、例えばマイクロカプセル化したものを用いれば、プリプレグの保存安定性、特にタック性やドレープ性が室温放置しても変化しにくいから好ましい。

【0039】また、これらエポキシ樹脂と硬化剤、あるいはそれらの一部を予備反応させた物を組成物中に配合することもできる。この方法は、粘度調節や保存安定性向上に有効である場合がある。

【0040】構成要素 [B] の熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂も好ましく用いられる。フェノール樹脂は難燃性が高く、内装材や建材として好ましい。特に航空機内装材としてハニカムサンドイッチパネルは軽量ながら強いから好ましいが、フェノール樹脂をスキンパネルのマトリックス樹脂とすれば、火災時の難燃性、低発煙性に優れるため好んで用いられる。一般に、熱硬化性フェノール樹脂は、フェノール、クレゾールやキシレノール等のアルキルフェノール、あるいは、さらに、アルキルフェノールのベンゼン環の一部がハロゲン原子で置換されたハロゲン化アルキルフェノール等の各種フェノール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類との縮合反応によって合成される。熱硬化性フェノール樹脂は、その合成時の触媒によって二種類に大別され、その一方は酸性触媒によって合成されるノボラック型フェノール樹脂であり、他方は、塩基性触媒によって合成されるレゾール型フェノール樹脂であるが、本発明には両方を用いることができる。ノボラック型フェノール樹脂は、加熱硬化に際し、触媒としてヘキサメチレンテトラジン等のアミン系硬化剤を必要とするが、レゾール型フェノール樹脂は加熱のみでも硬化する。酸触媒を添加すれば、より低温でレゾール型フェノール樹脂を硬化させることができる。また、アンモニアレゾール型フェノール樹脂やベンゾオキサジン型フェノール樹脂も好ましい。ベンゾオキサジン型フェノール樹脂とは、フェノール類とアルデヒド類とアミン類

から合成されるオキサジン環を有する樹脂である。開環重合により硬化するゆえ縮合水の発生がなく成形体にボイドが生じにくい。したがって、高強度の成形体を得やすく好ましい。フェノール類としてビスフェノールを選択すれば2官能となる。原料のビスフェノールとしてはビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノール、ジヒドロキシベンゾフェノン、ジフェニルフルオレン等の種々の構造を用いることができる。また、ナフトール、ナフトジオールのような多環フェノール類も原料として用い得る。

【0041】フェノール樹脂は、溶媒や水に溶解あるいは分散されたものが多いが、固形分濃度が高いほど成形物にボイドが発生しにくい。ため本発明には好ましい。特に固形分が70重量%以上、さらには80重量%以上のものが好ましい。

【0042】構成要素[B]の熱硬化性樹脂としてシアネート樹脂も好ましく用いられる。シアネート樹脂とは、ビスフェノールやフェノールノボラックに代表されるような多価フェノールのシアン酸エステルである。一般にエポキシ樹脂より、耐熱性が良好であり吸水率が低い。ため、吸水高温状態での特性が重視される場合に好ましい。構成要素[B]の熱硬化性樹脂として、マレイミド基を分子中に平均して2個以上有するマレイミド樹脂も、耐熱性が良好であり好ましい。その他、ポリイミド樹脂、ヒニル基、アシル基を有する樹脂、例えばビニルエステル樹脂や不飽和ポリエステル樹脂を構成要素[B]として用いることもできる。

【0043】硬化樹脂のガラス転移温度(T_g)が160℃以上となる熱硬化性樹脂組成物を用いることは、ハニカムサンドイッチパネルに十分な耐熱性を付与できるため好ましい。

【0044】本発明の熱硬化性樹脂組成物には、上記の添加剤の他に、反応性希釈剤、鎖延長剤、酸化防止剤などの添加物を含むことができる。

【0045】具体的には、欧州特許第475611号公報(対応特開平6-93103号公報)に記載されたような反応性シリコンなどは硬化樹脂の靱性、延性を向上させ、未硬化樹脂の流動性の調節に効果的であり好ましい。

【0046】反応性希釈剤としては、1官能のエポキシ化合物が好ましく用いられる。具体的には、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、p-sec-ブチルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルグリシジルエーテルなどを使用することができる。

【0047】鎖延長剤としては、ビスフェノール類が好ましく用いられる。具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノールなどを使用することができる。鎖延長剤を用いることで樹脂靱性が

向上し、自己接着性がより優れたハニカムサンドイッチパネル用ブリブレグを得ることができる。

【0048】酸化防止剤としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)、ブチル化ヒドロキシアニソール、トコフェノールなどのフェノール系酸化防止剤、ジラウリル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネートなどの硫黄系酸化防止剤が好ましく用いられる。

【0049】本発明においては、ブリブレグ中の樹脂含量が33~50重量%の範囲が好ましい。樹脂含量が33重量%以下の場合、ブリブレグのタック性が劣りやすく、スキンパネル上の表面ビットや樹脂がすれ、およびスキンパネル内のポロシティが発生しやすくハニカムコアとの自己接着性が低下する。また、樹脂含量が50重量%を越えるとブリブレグ作製時や成形時に樹脂流出が起こりやすいという懸念点があり、また成形体の重量が増えるため軽量化の利点が小さくなる。特に好ましくは樹脂含量が35~45重量%の範囲である。

【0050】ブリブレグの製造方法として、マトリックス樹脂を溶媒に溶解して低粘度化し、含浸させるウェット法と、加熱により樹脂を低粘度化し含浸させるホットメルト法(ドライ法)などの方法を使用することができる。ホットメルト法は、強化繊維とエポキシ樹脂組成物を離型紙などの上にコーティングしたフィルムを両側あるいは片側から重ね、加熱加圧することにより樹脂を含浸させブリブレグを作製する方法であり、樹脂含有量やブリブレグ厚みを制御しやすく、また、樹脂含浸時の圧力および温度の選択によりカバーファクターの高いブリブレグを得やすく、タック性の経時変化の少ないブリブレグを与え、成形板の表面平滑性を向上させるためより好ましい。

【0051】ハニカムコアとしては軽量でありながら高強度の構造体を形成できる点で、フェノール樹脂を含浸させたアラミド紙からなるハニカムコアが特に好ましく用いられる。セルサイズは3~19mmの範囲が一般に用いられる。他にアルミハニカム、ガラス繊維強化プラスチック(GFRP)ハニカム、グラファイトハニカム、ペーパーハニカム等を用いてもよい。

【0052】ハニカムサンドイッチパネルを作製するためには、強化繊維とマトリックスとなる樹脂からなるブリブレグをハニカムコアの両面に数枚積層し、ブリブレグ中の樹脂を硬化させながらハニカムコアに接着させる方法にて成形する。

【0053】ハニカムサンドイッチパネルの成形方法として、真空バッグ成形、真空バッグを用いたオートクレープ成形、プレス成形等を使用することができるが、高性能のハニカムサンドイッチパネルを得るためにはオートクレープ成形が特に好ましい。一方、成形サイクルを短くし、高品位の表面平滑性を得るためにはプレス成形がより好ましい。

【0054】ハニカムサンドイッチパネルのスキンパネルとハニカムコア間の自己接着性はASTM D1781-76に従いクライミングドラムピール強度(CIP)を用い評価した。クロスプリプレグの積層構成は、ハニカムコアの上下ともに $(\pm 45^\circ)/(\pm 45^\circ)$ の2プライの対称積層とした。硬化は $1.5^\circ\text{C}/\text{分}$ で 180°C まで昇温し、同温で2時間保持する条件でオートクレーブ内で行った。その際、まず、ナイロンバッグをアルミニウムツール板上の積層体にかぶせ、バッグ内を真空状態に保った状態でオートクレーブに入れ、次に $1.5\text{ kg}/\text{cm}^2$ まで圧力を与えたところでバッグ内の真空を常圧に戻し、その後 $3\text{ kg}/\text{cm}^2$ まで昇圧してから昇温を行った。なお、この試験に用いるハニカムコアとしては、アラミドハニカム(昭和飛行機(株)製:SAH1/8-8.0、厚み 12.7 mm)を用いた。

【0055】

【実施例】以下実施例によって本発明を詳細に説明する。

実施例1

ビスフェノールA型固形エポキシ(油化シェルエポキシ(株)製Ep1001、エポキシ当量467)45重量部、ビスフェノールA型液状エポキシ(油化シェルエポキシ(株)製Ep828、エポキシ当量189)35重量部、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(住友化学工業(株)製ELM434)20重量部、水酸基末端ポリエーテルスルホン(三井東圧(株)製5003P)30重量部を加えニーダー中で 130°C にて2時間混練した。ここに硬化剤として4、4'-ジアミノジフェニルスルホン25重量部を加え、 60°C にて30分攪拌しエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂を硬化させ破壊

1 30 40 50
 靱性を測定したところ $1.3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。硬化樹脂のT_gは 173°C であった。硬化樹脂破断面の走査型電子顕微鏡によって、約 $3\mu\text{m}$ の平均粒径のドメインを有するマイクロ相分離構造の存在が確認できた。
 【0056】樹脂組成物を離型紙上にコーティングし、樹脂目付が $66\text{ g}/\text{m}^2$ の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、ストランド引張強度 4.9 GPa 、引張弾性率 230 GPa 、引張破断伸び 2.1% 、フックドロップ値 170 mm である東レ(株)製炭素繊維T700SC-12K(繊維数12000本、繊維 7200 デニール)からなる炭素繊維平織織物(目付 $190\text{ g}/\text{m}^2$ 、糸厚み 0.11 mm 、糸幅/糸厚み比70.2)の両面から樹脂含浸をおこないプリプレグを得た。この時の含浸温度は 100°C とした。作製されたプリプレグのカバーファクターは98.3%であった。プリプレグのタック性、ドレーン性は良好であった。

【0057】ハニカムコアとプリプレグの積層体をフッ素樹脂フィルムを敷いたアルミニウム板上に乗せ、積層

体はナイロンフィルムで真空バックしオートクレーブ成形を行った。プリプレグとハニカムコア間には接着フィルムは挟まず、プリプレグを硬化させた後直接ハニカムコアに接着させた。このようにして得られたハニカムサンドイッチパネルについてASTM D1781に従いクライミングドラムピール試験を行ったところ、 $17.6\text{ ポンド}\cdot\text{インチ}/3\text{ インチ幅}$ の剥離強度を示した。

【0058】比較例1

水酸基末端ポリエーテルスルホンを添加しないこと以外は実施例1と同様の手法にて樹脂組成物を調製した。破壊靱性を測定したところ $0.8\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。ついで、実施例1と同様の手法にてプリプレグを得た。プリプレグのカバーファクターは98.4%であった。実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてクライミングドラムピール試験を行ったところ、 $8.8\text{ ポンド}\cdot\text{インチ}/3\text{ インチ幅}$ の剥離強度であった。

【0059】比較例2

プリプレグ作製時の含浸温度を 60°C とした以外は、実施例1と同様の樹脂組成物を用い、同様の手法にてプリプレグを得た。プリプレグのカバーファクターは91.8%であった。実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてクライミングドラムピール試験を行ったところ、 $10.3\text{ ポンド}\cdot\text{インチ}/3\text{ インチ幅}$ の剥離強度であった。

【0060】実施例2

ビスフェノールF型液状エポキシ(大日本インキ化学工業(株)製Epc830)35重量部、ビスフェノールA型固形エポキシ(油化シェルエポキシ(株)製Ep1001、エポキシ当量467)35重量部、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(住友化学工業(株)製ELM434)30重量部、ポリエーテルイミド(ジーイープラスチック(株)製Jiem1010)25重量部をニーダー中で 130°C にて2時間混練した。ここに硬化剤として4、4'-ジアミノジフェニルスルホン30重量部を加え 60°C にて30分攪拌しエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂を硬化させ破壊靱性値を測定したところ $1.1\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ であった。硬化樹脂のT_gは 190°C であった。硬化樹脂破断面の走査型電子顕微鏡によって、約 $5\mu\text{m}$ の平均粒径のドメインを有するマイクロ相分離構造の存在が確認できた。

【0061】樹脂組成物を離型紙上に 70°C でコーティングし、樹脂目付が $66\text{ g}/\text{m}^2$ の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをプリプレグマシンにセットし、実施例1と同様の東レ(株)製炭素繊維T700SC-12Kからなる炭素繊維平織織物(目付 $190\text{ g}/\text{m}^2$)の両面から樹脂含浸をおこないプリプレグを得た。この時の含浸温度は 100°C とした。プリプレグのカバーファクターは97.7%であった。

【0062】実施例1と同様の手法にて得たハニカムサ

ンドイッチパネルについてASTMD1781に従いクライミングドラムピール試験を行ったところ、15.1ポンド・インチ/3インチ幅の剥離強度を示した。

【0063】実施例3

ビスフェノールA型液状エポキシ（油化シェルエポキシ（株）社製Ep828、エポキシ当量189）35重量部、ビスフェノールA型固形エポキシ（油化シェルエポキシ（株）社製Ep1001、エポキシ当量467）45重量部、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン（住友化学工業（株）社製ELM434）20重量部、ビスフェノールAを10重量部、カルボキシル基末端改質ブタジエンアクリロニトリルゴム（ビーエフグッドリッチケミカル社製、HycarCTBN1300×8）10重量部、トリメチルシリル基で表面処理した微粒子シリカ（デグサ社製アエロジルR812）6重量部を加えニーダーで70℃にて1時間混練した。さらに、硬化剤として4、4'-ジアミノジフェニルスルホン28重量部を加え60℃にて30分攪拌しエポキシ樹脂組成物を調製した。樹脂を硬化させ破壊靱性値を測定したところ1.5MPa・m^{1/2}であった。硬化樹脂のTgは170℃であった。硬化樹脂破断面の走査型電子顕微鏡によって、約1μmの平均粒径のドメインを有するマイクロ相分離構造の存在が確認できた。

【0064】樹脂組成物を離型紙上に65℃でコーティングし、樹脂目付が66g/m²の樹脂フィルムを作製した。この樹脂フィルムをブリブレグマシンにセットし、実施例1と同様の東レ（株）製炭素繊維T700S*

*C-12Kからなる炭素繊維平織織物（目付190g/m²）の両面から樹脂含浸を行ないプリプレグを得た。この時の含浸温度は100℃とした。作製されたプリブレグのカバーファクターは98.6%であった。

【0065】実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてASTMD1781に従いクライミングドラムピール試験を行ったところ、20.4ポンド・インチ/3インチ幅の剥離強度を示した。

【0066】実施例4

炭素繊維織物をストランド引張強度3.53GPa、引張弾性率230GPa、引張破断伸度1.5%、フックドロップ値160mmである東レ（株）製炭素繊維T300-3K（繊維数3000本、織度1800デニール）からなる炭素繊維平織織物（目付193g/m²、糸厚み0.13mm、糸幅/糸厚み比12.1）とした他は実施例1と同様の手法にてプリブレグを得た。プリブレグのカバーファクターは95.4%であった。

【0067】実施例1と同様の手法にて得たハニカムサンドイッチパネルについてASTMD1781に従いクライミングドラムピール試験を行ったところ、15.2ポンド・インチ/3インチ幅の剥離強度を示した。

【0068】

【発明の効果】本発明によれば、ハニカムサンドイッチパネルを成形した際に優れた自己接着性を有する上に、スキンパネルの表面ポロシティ、ビット低減、平滑性に優れ、内部ポロシティが少ないといった効果を奏し、各種構造材料として極めて有効に実用することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.
D03D 1/00

識別記号

FI
D03D 1/00

A